

Die Konkurrenz elektronischer und sterischer Substituenteneinflüsse in metallacyclischen Pentamethylcyclopentadienyl-Alkenylketon-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs. Molekülstruktur von $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$

Helmut G. Alt*, Georg S. Herrmann, Heidi E. Engelhardt

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

und Robin D. Rogers*

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois (U.S.A.)

(Eingegangen den 16. Februar 1987)

Abstract

The photoinduced reaction of the methyl complexes $C_5Me_5M(CO)_3Me$ ($M = Cr, Mo, W$) with phenylacetylene, PhC_2H , yields metallacyclic alkenylketone complexes $C_5Me_5(CO)_2M[HC=CPhC(O)Me]$ ($M = Cr, Mo$) and the isomeric derivatives $C_5Me_5(CO)_2M[PhC=CHC(O)Me]$ ($M = Mo, W$). The bulky C_5Me_5 ligand and the metal atom radius determine whether the phenyl substituent favours the electronically attractive but sterically unattractive α -position or the electronically less favourable but sterically unhindered β -position of the metallacycle. The molecular structure of $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$ is presented and compared with that of $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$.

Zusammenfassung

Bei der photoinduzierten Umsetzung der Methylkomplexe $C_5Me_5M(CO)_3Me$ ($M = Cr, Mo, W$) mit Phenylacetylen, PhC_2H , entstehen die metallacyclischen Alkenylketonverbindungen $C_5Me_5(CO)_2M[HC=CPhC(O)Me]$ ($M = Cr, Mo$) bzw. die isomeren Derivate $C_5Me_5(CO)_2M[PhC=CHC(O)Me]$ ($M = Mo, W$). Der sperrige C_5Me_5 -Ligand und die Grösse des Metalls bestimmen, ob der Phenylsubstituent an der elektronisch günstigen, aber sterisch gehinderten α -Position des Metallacyclus oder an der elektronisch weniger günstigen, aber sterisch ungehinderten β -Position des Metallacyclus eingebaut wird. Die Molekülstruktur von $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$ wird vorgestellt und mit der von $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$ verglichen.

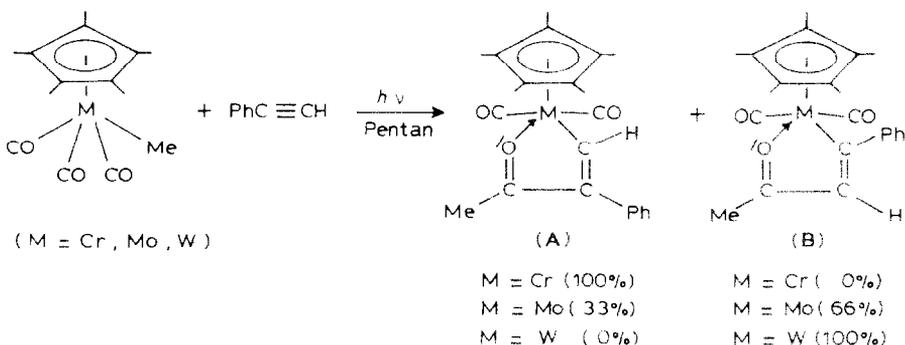
Einleitung

Wir haben kürzlich die Darstellung der metallacyclischen Alkenylketonkomplexe $C_5Me_5(CO)_2Cr[R^1C=CR^2C(O)Me]$ ($R^1, R^2 = H, \text{Alkyl, Phenyl}$) beschrieben [1] und bei einem Vergleich dieser Verbindungen mit den analogen Wolframderivaten herausgefunden, dass sterisch anspruchsvollere Substituenten je nach Metall die α - oder β -Position im Metallacyclus bevorzugen. Um den Einfluss des Metalls und des vollständig methylierten Cyclopentadienylrings auf das Bildungsverhältnis dieser Stellungsisomere besser studieren zu können, haben wir phenylsubstituierte metallacyclische Alkenylketonkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs dargestellt und als einzigen Parameter nur das Metall variiert.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der Komplexe $C_5Me_5(CO)_2M[HC=CPhC(O)Me]$ ($M = Cr, Mo$) und $C_5Me_5(CO)_2M[PhC=CHC(O)Me]$ ($M = Mo, W$)

Die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe $C_5Me_5M(CO)_3Me$ ($M = Cr, Mo, W$) mit Phenylacetylen in Pentanlösung führt zu den 1:1-Addukten $C_5Me_5(CO)_2M[HC=CPhC(O)Me]$ ($M = Cr, Mo$) und $C_5Me_5(CO)_2M[PhC=CHC(O)Me]$ ($M = Mo, W$).



Im Gegensatz zu den Umsetzungen der Cyclopentadienylverbindungen $C_5H_5M(CO)_3Me$ ($M = Mo, W$) mit Phenylacetylen, bei denen nur Isomere vom Typ **B** entstehen (vgl. [1] und darin enthaltene Zitate), gelingt es mit den Pentamethylcyclopentadienylkomplexen $C_5Me_5M(CO)_3Me$ ($M = Cr, Mo$) auch Isomere vom Typ **A** darzustellen. Offenbar wird die elektronisch günstigere α -Position im Metallacyclus vom C_5Me_5 -Liganden blockiert, wenn das Metall zu klein wird.

Während beim Chromkomplex die α -Position für den Phenylsubstituenten offenbar überhaupt nicht zugänglich ist, erlaubt das grössere Metall Wolfram die 100%ige Bildung des Isomeren **B**. Das Molybdän nimmt eine Mittelstellung ein und lässt die Ausbildung der beiden Isomeren **A** und **B** zu, wobei allerdings dem Isomeren **B** der Vorzug (66%) gegeben wird.

Spektroskopische Charakterisierung

Die Entscheidung, ob in den Produkten das Isomere **A** oder **B** vorliegt, gelingt eindeutig durch die 1H -NMR-Spektren. Wie bereits früher ausführlich dargelegt

Tabelle 2

 ^{13}C -NMR-Daten ^a der Komplexe $\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{M}[\overline{\text{HC}=\text{CPhC}(\text{O})\text{Me}}]$ (M = Cr, Mo) und $\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{M}[\overline{\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$ (M = Mo, W)

Komplex	$\delta(\text{C}_3\text{Me}_5)$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$]	$\delta(\text{M}-\text{CO})$	$\delta(\text{C}_\alpha)$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$]	$\delta(\text{C}_\beta)$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$]	$\delta(\text{C}_\gamma)$	$\delta(\text{Ph})$	$\delta(\text{Me})$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$]
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Cr}[\overline{\text{HC}=\text{CPhC}(\text{O})\text{Me}}]$	102.6, 9.7 [127.0]	257.2	262.5 [142.6]	141.3	199.0	143.1/127.3/ 128.6/126.5	25.8 [127.0]
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\overline{\text{HC}=\text{CPhC}(\text{O})\text{Me}}]$	105.4, 10.1	248.8	251.5	143.5	195.9	151.4/129.3/ 128.8/127.5	25.5
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\overline{\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$	106.1, 10.2	254.3	265.1	127.9	199.9	152.9/129.4/ 128.4/126.7	24.9
$\text{C}_3\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{W}[\overline{\text{PhC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$	104.8, 10.3	245.4	256.8	127.7 [156.3]	197.1	155.1/130.4 128.5/127.2	23.9

^a In Aceton-*d*₆ bei -20 °C. δ in ppm; *J* in Hz.

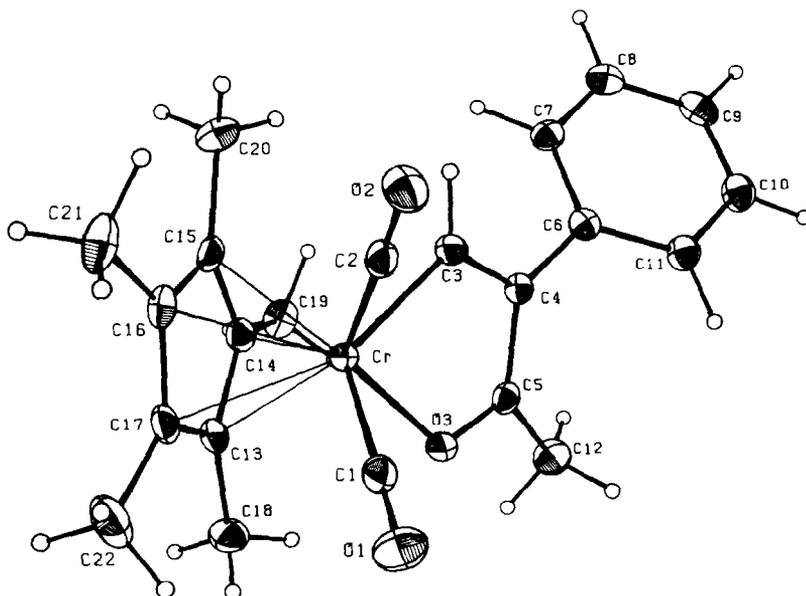


Fig. 1. Molekülstruktur von $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$.

Die Umwandlung $C \rightleftharpoons F$ könnte so rasch verlaufen, dass sie 1H -NMR-spektroskopisch nicht registriert werden kann. Gestützt wird diese Interpretation durch die temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren von $C_5H_4Me(CO)_2W[PhC=CHC(O)Me]$, die nur bei tiefen Temperaturen für die beiden terminalen CO-Liganden unterschiedliche Signale aufweisen ($\Delta G^\ddagger = 35.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) [2] sowie die Festkörper-IR-Spektren dieser phenylsubstituierten Metallacyclen, die für die beiden CO-Liganden jeweils nur zwei Banden zeigen.

Festkörperstruktur von $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$ und Vergleich mit der Molekülstruktur von $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$

Die Röntgenstrukturanalyse der in Pentan gewachsenen plättchenförmigen roten Kristalle zeigt ähnliche Verhältnisse, wie sie von dem dimethylsubstituierten Wolframderivat $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$ bekannt sind [2]. Der Chromkomplex besitzt ebenfalls die Struktur einer verzerrten tetragonalen Pyramide, auf deren Spitze der Pentamethylcyclopentadienylring zu liegen kommt (vgl. Fig. 1).

Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Ein Vergleich mit charakteristischen Atomabständen des Moleküls $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$ (vgl. Tabelle 4) zeigt, dass im Chromkomplex eine gleichmäßige Verkürzung der Bindungsabstände vom Metall zu den Ligandatomen zu beobachten ist, die offenbar durch das im Vergleich zum Wolfram wesentlich kleinere Chrom hervorgerufen wird.

Der Abstand $Cr-C(3)$ ist mit $2.013(2) \text{ \AA}$ beachtlich kürzer, als man dies von einer Chrom-Kohlenstoff-Einfachbindung ($\approx 2.25 \text{ \AA}$) erwarten würde [3]. Typische Chrom-Kohlenstoff-Einfachbindungsabstände, wie z.B. von den Organochromverbindungen $Li_4Cr_2(CH_3)_8 \cdot 4C_4H_8O$ ($2.20(1) \text{ \AA}$) [4] und $Li_3Cr_2(CH_3)_6 \cdot 3C_4H_8O_2$

Tabelle 3

Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$

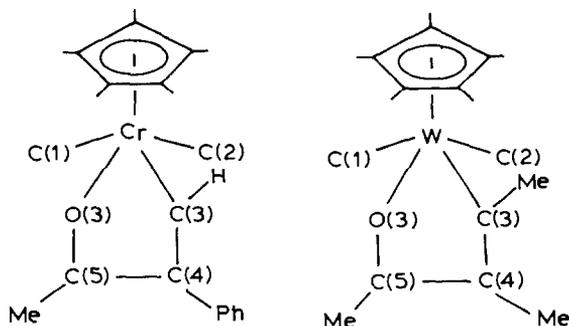
Cr–O(3)	2.034(2)	Cr–C(1)	1.880(3)
Cr–C(2)	1.835(3)	Cr–C(3)	2.013(2)
Cr–C(13)	2.221(2)	Cr–C(14)	2.190(2)
Cr–C(15)	2.191(2)	Cr–C(16)	2.223(2)
Cr–C(17)	2.243(2)	O(1)–C(1)	1.147(3)
O(2)–C(2)	1.156(3)	O(3)–C(5)	1.275(3)
C(3)–C(4)	1.371(3)	C(4)–C(5)	1.428(3)
C(4)–C(6)	1.485(3)	C(5)–C(12)	1.498(3)
C(6)–C(7)	1.399(3)	C(6)–C(11)	1.399(3)
C(7)–C(8)	1.387(3)	C(8)–C(9)	1.390(3)
C(9)–C(10)	1.385(4)	C(10)–C(11)	1.391(3)
C(13)–C(14)	1.432(3)	C(13)–C(17)	1.415(3)
C(13)–C(18)	1.499(3)	C(14)–C(15)	1.427(3)
C(14)–C(19)	1.496(3)	C(15)–C(16)	1.419(3)
C(15)–C(20)	1.503(3)	C(16)–C(17)	1.415(3)
C(16)–C(21)	1.512(3)	C(17)–C(22)	1.507(3)
Cent–Cr ^a	1.85		
O(3)–Cr–C(1)	82.29(8)	O(3)–Cr–C(2)	129.37(9)
C(1)–Cr–C(2)	81.4(1)	O(3)–Cr–C(3)	75.80(8)
C(1)–Cr–C(3)	125.3(1)	C(2)–Cr–C(3)	75.6(1)
Cr–O(3)–C(5)	118.3(1)	Cr–C(1)–O(1)	176.2(2)
Cr–C(2)–O(2)	178.4(2)	Cr–C(3)–C(4)	118.2(2)
C(3)–C(4)–C(5)	110.9(2)	C(3)–C(4)–C(6)	124.6(2)
C(5)–C(4)–C(6)	124.2(2)	O(3)–C(5)–C(4)	116.2(2)
O(3)–C(5)–C(12)	117.2(2)	C(4)–C(5)–C(12)	126.5(2)
C(4)–C(6)–C(7)	119.9(2)	C(4)–C(6)–C(11)	122.0(2)
C(7)–C(6)–C(11)	118.1(2)	C(6)–C(7)–C(8)	121.1(2)
C(7)–C(8)–C(9)	120.1(2)	C(8)–C(9)–C(10)	119.5(2)
C(9)–C(10)–C(11)	120.4(2)	C(6)–C(11)–C(10)	120.7(2)
C(14)–C(13)–C(17)	108.2(2)	C(14)–C(13)–C(18)	125.3(2)
C(17)–C(13)–C(18)	126.5(2)	C(13)–C(14)–C(15)	107.2(2)
C(13)–C(14)–C(19)	125.3(2)	C(15)–C(14)–C(19)	127.3(2)
C(14)–C(15)–C(16)	108.1(2)	C(14)–C(15)–C(20)	125.3(2)
C(16)–C(15)–C(20)	126.5(2)	C(15)–C(16)–C(17)	108.2(2)
C(15)–C(16)–C(21)	125.8(2)	C(17)–C(16)–C(21)	125.7(2)
C(13)–C(17)–C(16)	108.2(2)	C(13)–C(17)–C(22)	125.4(2)
C(16)–C(17)–C(22)	126.1(2)	Cent–Cr–O(3) ^a	113.2
Cent–Cr–C(1) ^a	117.0	Cent–Cr–C(2) ^a	116.9
Cent–Cr–C(3) ^a	117.7		

^a Cent. = Zentrum des C_5Me_5 -Ringes.

(2.30(2) Å) [5], sind wesentlich grösser. Selbst in $[(Me_3SiCH_2)_2Cr(bipy)_2]I$ ist der Cr–C-Abstand mit 2.107(9) Å [6] noch beträchtlich länger als im Chromacyclus. Sehr gut vergleichbar ist die Cr–C-Bindungslänge des Alkenylketonkomplexes hingegen mit Cr–C-Abständen von Chrom–Carben- bzw. Alkenyliden-Komplexen, die partiellen Cr–C-Doppelbindungsanteil besitzen und in einem Bereich von 2.00 bis 2.16 Å beobachtet werden, wie z.B. in den Fischer'schen Carbenkomplexen des Chroms [7] und dem Chrom-Allenyliden-Komplex $(OC)_5Cr=C=C=C(NMe_2)Ph$ (Cr–C: 2.015 Å) [8]. Auch wenn allgemein für π -gebundene Arensysteme im Vergleich zu den Pentacarbonyl-Carbenkomplexen ein noch etwas kürzerer Cr–C-

Tabelle 4

Ein Vergleich charakteristischer Atomabstände (Å) in den Molekülen $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$ und $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$ [2]

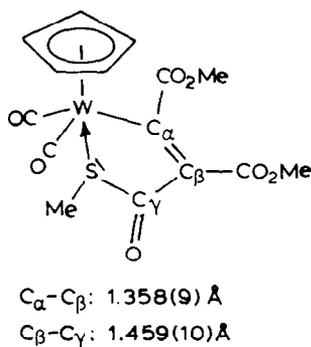
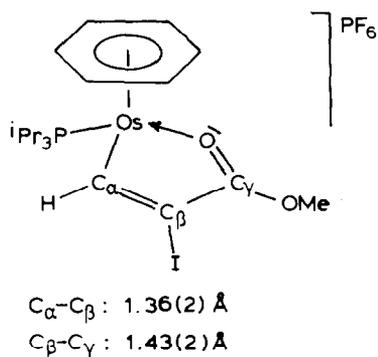


Abstände	M = Cr	M = W
M-C(3)	2.013(2)	2.145(14)
C(3)-C(4)	1.371(3)	1.360(18)
C(4)-C(5)	1.428(3)	1.389(20)
C(5)-O(3)	1.275(3)	1.294(17)
M-O(3)	2.034(2)	2.104(9)
M-C(1)	1.880(3)	1.967(14)
M-C(2)	1.835(3)	1.918(16)
M-Cent ^a	1.85	1.995(16)

^a Cent = Zentrum des C_5Me_5 -Ringes

Doppelbindungsabstand, wie z.B. in $(\eta^6-C_6H_6)(CO)_2Cr=C(OMe)Ph$ (1.935(12) Å) [9], erwartet wird, müssen für $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$ – wie beim Wolframacyclus – für die Bindungsbeschreibung die beiden mesomeren Grenzstrukturen C und E berücksichtigt werden.

Die Abstände C(3)-C(4) (1.371(3) Å) und C(4)-C(5) (1.428(3) Å) liegen ebenfalls zwischen denen einer Kohlenstoff-Einfach- und -Doppelbindung, jedoch zeichnet sich hier im Gegensatz zum Wolframkomplex, bei dem sich die analogen Kohlenstoffabstände nur geringfügig unterscheiden, eine wesentlich stärkere Lokalisierung der Einfach- und Doppelbindungen ab. Deshalb dürfte der Grenzstruktur C im Falle des Chromacyclus die grössere Bedeutung zukommen. Ähnliche Bindungsverhältnisse wurden auch in den folgenden metallacyclischen Alkenylketonkomplexen [10,11] beobachtet:



Noch stärker separierte Einfach- (1.51(3) Å) und Doppelbindungen (1.31(2) Å) zeigen die Molekülstrukturen des Anions *cis*-(CO)Cl₂Pt[EtO₂CC=C(Cl)C(O)O¹Pr]⁻ [12] und die von ähnlichen Derivaten [13].

Möglicherweise spielt der Phenylsubstituent an C_β eine wichtige Rolle für die Bindungsverhältnisse im Chromacyclus, denn im Gegensatz zum Methylsubstituenten in der Wolfram-Verbindung ist eine beträchtliche Verkürzung der Bindungslänge zwischen C_β und dem ersten Kohlenstoffatom des Phenylsubstituenten feststellbar. Sie deutet auf eine Einbeziehung des Phenylrings in die mesomeren Effekte hin.

Der Abstand C(5)–O(3) (1.275(3) Å) ist im Vergleich zu einer nichtkoordinierten Acetylfunction wie z.B. in C₅H₅(CO)₂W[H(PMe₃)C–CH(COMe)] (1.217 Å) [14] beträchtlich aufgeweitet und macht die niedrige ν(CO)-Frequenz um 1450 cm⁻¹ im IR-Spektrum verständlich.

Während im Wolframkomplex der W–C(3)-Abstand (2.145(14) Å) länger ist als der W–O(3)-Abstand (2.104(9) Å), beobachtet man in der Chromverbindung ein umgekehrtes Verhalten: Cr–C(3): 2.013(2); Cr–O(3): 2.034(2).

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Schutzgas-Atmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Photolysereaktionen wurde ein Quecksilber-Mitteldruckbrenner Hanovia L450W verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin–Elmer 983 G, die NMR-Spektren mit einem FT-Multikern-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH7-Gerät (Elektronenstoss-Ionenquelle IXB) aufgenommen.

Die Ausgangsverbindungen C₅Me₅M(CO)₃Me (M = Cr, Mo, W) [15] und der Chromacyclus C₅Me₅(CO)₂Cr[HC=CPhC(O)Me] [1] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

Darstellung der Komplexe C₅Me₅(CO)₂Mo(HC=CPhC(O)Me) und C₅Me₅(CO)₂M(PhC=CHC(O)Me) (M = Mo, W)

Allgemeine Vorschrift: 0.45 g (1.36 mmol) C₅Me₅Mo(CO)₃Me bzw. 0.52 g (1.24 mmol) C₅Me₅W(CO)₃Me werden in etwa 200 ml Pentan gelöst, die Lösung wird mit 0.2 g (ca. 0.2 mmol) Phenylacetylen versetzt und 45 min bestrahlt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird über eine mit Kieselgel/Pentan beschichtete Säule chromatographiert. Mit Pentan/Toluol (10/1) lässt sich unumgesetztes Ausgangsmaterial und wenig [C₅Me₅M(CO)₃]₂ (M = Mo, W) eluieren, mit Toluol der jeweilige metallacyclische Alkenylketonkomplex. Die beiden Isomeren des Mo-Komplexes **A** und **B** können säulenchromatographisch nicht getrennt werden, wohl aber durch fraktionierte Kristallisation (**A** kristallisiert besser). Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Die auf ca. 50 ml eingeeengte Pentanlösung liefert beim Stehenlassen auf Trockeneis ein kristallines Produkt.

Ausbeute: 0.29 g (49%); Fp. 115 °C (unter Stickstoff). Gef.: C, 59.79; H, 5.59. C₂₂H₂₄O₃Mo (432.37) ber.: C, 61.11; H, 5.60%.

Ausbeute: 0.36 g (56%); Fp.: 121 °C (unter Stickstoff). Gef.: C, 50.14; H, 4.76; W, 34.61. C₂₂H₂₄O₃W (520.28) ber.: C, 50.79; H, 4.65; W, 35.34%.

Tabelle 5

Lageparameter der Atome von $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]$

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cr	0.79527(2)	0.70861(5)	0.51367(2)
O(1)	0.8650(1)	0.4289(2)	0.6485(1)
O(2)	0.8205(1)	0.4320(2)	0.3885(1)
O(3)	0.70466(9)	0.7323(2)	0.5839(1)
C(1)	0.8367(2)	0.5367(3)	0.5992(2)
C(2)	0.8099(1)	0.5375(3)	0.4372(2)
C(3)	0.6829(1)	0.7005(3)	0.4191(2)
C(4)	0.6085(1)	0.7260(3)	0.4453(2)
C(5)	0.6264(1)	0.7492(3)	0.5401(2)
C(6)	0.5218(1)	0.7432(3)	0.3828(2)
C(7)	0.5114(2)	0.8347(3)	0.3027(2)
C(8)	0.4316(2)	0.8493(3)	0.2421(2)
C(9)	0.3599(2)	0.7726(3)	0.2604(2)
C(10)	0.3691(2)	0.6809(3)	0.3392(2)
C(11)	0.4491(2)	0.6663(3)	0.4001(2)
C(12)	0.5634(2)	0.8003(3)	0.5922(2)
C(13)	0.8494(2)	0.9421(3)	0.5898(2)
C(14)	0.7974(2)	0.9884(3)	0.5030(2)
C(15)	0.8366(1)	0.9157(3)	0.4382(2)
C(16)	0.9113(1)	0.8257(3)	0.4849(2)
C(17)	0.9191(1)	0.8423(3)	0.5780(2)
C(18)	0.8335(2)	0.9967(3)	0.6775(2)
C(19)	0.7205(2)	1.1032(3)	0.4855(2)
C(20)	0.8066(2)	0.9416(4)	0.3385(2)
C(21)	0.9763(2)	0.7424(3)	0.4428(2)
C(22)	0.9925(2)	0.7780(4)	0.6524(2)
H(1)[C(3)]	0.680	0.688	0.356
H(1)[C(7)]	0.561	0.891	0.283
H(1)[C(8)]	0.422	0.915	0.181
H(1)[C(9)]	0.304	0.780	0.218
H(1)[C(10)]	0.320	0.626	0.357
H(1)[C(11)]	0.455	0.599	0.459
H(1)[C(12)]	0.517	0.866	0.557
H(2)[C(12)]	0.545	0.698	0.617
H(3)[C(12)]	0.591	0.869	0.643
H(1)[C(18)]	0.856	1.103	0.699
H(2)[C(18)]	0.777	0.989	0.680
H(3)[C(18)]	0.857	0.931	0.722
H(1)[C(19)]	0.681	1.075	0.520
H(2)[C(19)]	0.738	1.219	0.499
H(3)[C(19)]	0.684	1.099	0.423
H(1)[C(20)]	0.747	0.952	0.317
H(2)[C(20)]	0.824	0.853	0.303
H(3)[C(20)]	0.824	1.044	0.320
H(1)[C(21)]	0.947	0.695	0.378
H(2)[C(21)]	1.018	0.818	0.438
H(3)[C(21)]	1.006	0.646	0.477
H(1)[C(22)]	1.025	0.677	0.639
H(2)[C(22)]	0.970	0.733	0.702
H(3)[C(22)]	1.028	0.869	0.675

Tabelle 6

Temperaturparameter von $C_5Me_5(CO)_2Cr[HC=CPhC(O)Me]^a$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cr	0.0123(2)	0.0157(2)	0.0123(2)	-0.0013(2)	0.0031(2)	0.0000(2)
O(1)	0.035(1)	0.028(1)	0.025(1)	0.0047(9)	0.0058(9)	0.0099(9)
O(2)	0.022(1)	0.028(1)	0.027(1)	-0.0009(8)	0.0085(8)	-0.0106(9)
O(3)	0.0164(9)	0.0190(9)	0.0138(9)	-0.0015(7)	0.0045(7)	-0.0007(7)
C(1)	0.017(1)	0.023(1)	0.018(1)	-0.004(1)	0.006(1)	-0.003(1)
C(2)	0.013(1)	0.021(1)	0.018(1)	-0.002(1)	0.002(1)	0.004(1)
C(3)	0.017(1)	0.016(1)	0.014(1)	-0.001(1)	0.003(1)	0.001(1)
C(4)	0.016(1)	0.015(1)	0.016(1)	-0.002(1)	0.004(1)	0.000(1)
C(5)	0.019(1)	0.013(1)	0.019(1)	-0.003(1)	0.007(1)	-0.001(1)
C(6)	0.017(1)	0.013(1)	0.018(1)	0.002(1)	0.005(1)	-0.003(1)
C(7)	0.020(1)	0.018(1)	0.018(1)	0.002(1)	0.008(1)	-0.001(1)
C(8)	0.024(1)	0.021(1)	0.019(1)	0.005(1)	0.004(1)	-0.001(1)
C(9)	0.018(1)	0.026(2)	0.023(1)	0.005(1)	0.000(1)	-0.006(1)
C(10)	0.016(1)	0.026(1)	0.029(2)	-0.001(1)	0.006(1)	-0.002(1)
C(11)	0.017(1)	0.021(1)	0.022(1)	0.000(1)	0.006(1)	-0.001(1)
C(12)	0.023(1)	0.029(2)	0.023(1)	0.001(1)	0.012(1)	-0.004(1)
C(13)	0.018(1)	0.017(1)	0.019(1)	-0.007(1)	0.002(1)	-0.002(1)
C(14)	0.018(1)	0.014(1)	0.021(1)	-0.003(1)	0.004(1)	0.001(1)
C(15)	0.017(1)	0.016(1)	0.020(1)	-0.005(1)	0.007(1)	0.003(1)
C(16)	0.016(1)	0.016(1)	0.026(1)	-0.004(1)	0.008(1)	0.000(1)
C(17)	0.016(1)	0.017(1)	0.022(1)	-0.007(1)	0.001(1)	0.000(1)
C(18)	0.035(2)	0.026(2)	0.018(1)	-0.006(1)	0.007(1)	-0.006(1)
C(19)	0.022(1)	0.019(1)	0.029(1)	0.002(1)	0.009(1)	0.002(1)
C(20)	0.032(2)	0.029(2)	0.019(1)	0.001(1)	0.010(1)	0.006(1)
C(21)	0.019(1)	0.025(1)	0.044(2)	-0.001(1)	0.017(1)	0.000(1)
C(22)	0.020(1)	0.033(2)	0.038(2)	-0.004(1)	-0.008(1)	0.004(1)

^a Anisotrope thermische Parameter werden definiert durch $\exp[-2\pi(\pi)(hha^*a^*U_{11} + kkb^*b^*U_{22} + llc^*c^*U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2klb^*c^*U_{23} + 2hla^*c^*U_{13})]$. Wasserstoffatome wurde ein fester isotroper thermischer Parameter mit $B = (\text{\AA}^2)$ zugeordnet.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten an einem Kristall (Abmessungen: $0.20 \times 0.45 \times 0.45$ mm) mit Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å) bei -150°C auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer. Kristalldaten von $C_{22}H_{24}O_3Cr$ (388.4), Raumgruppe $P2_1/c$; a 16.090(2), b 7.804(1), c 15.413(2) Å, β 104.80(1)°. Für $Z = 4$ berechnete Dichte: 1.38 g cm^{-3} , Zellvolumen 1871.1 \AA^3 . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Messbetrieb, θ_{max} 50° , Lp- und Absorptionskorrekturen wurden angebracht (μ 5.77 cm^{-1}); 3667 unabhängige Reflexe. Im folgenden wurden 2919 Reflexe mit $F_o \geq 5\sigma(F_o)$ benutzt. Strukturbestimmung mittels Fourier-Synthesen. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Neutralatome. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Berechnungen lokalisiert und sind mit festen Beträgen (B 5.5 \AA^2) in der Verfeinerung enthalten. $R = 0.033$ und $R_w = 0.036$. Das benutzte Programmsystem war SHELX-76 [16]. Die Atomparameter sind in den Tabellen 5 und 6 angegeben.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und dem U.S.

National Science Foundation Chemical Instrumentation Program für die Bereitstellung des Diffraktometers (R.D.R).

Literatur

- 1 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 337.
- 2 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165 und darin enthaltene Zitate.
- 3 F.A. Cotton und D.C. Richardson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1851.
- 4 J. Krausse, G. Marx und G. Schödl, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 159.
- 5 J. Krausse und G. Marx, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 215.
- 6 J.J. Daly, F. Sanz, R.P.A. Sneeden und H.H. Zeiss, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 503.
- 7 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 94.
- 8 E.O. Fischer, H.J. Kalder, A. Frank, F.H. Köhler und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 623.
- 9 U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) 373.
- 10 H. Werner, R. Weinand und H. Otto, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 49.
- 11 L. Manojlović-Muir und K.W. Muir, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 403.
- 12 F. Canziani, A. Albinati, L. Garlaschelli und M.C. Malatesta, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 197.
- 13 F. Canziani, L. Garlaschelli, M.C. Malatesta und A. Albinati, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2395.
- 14 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 15 K.A. Mahmoud, A.J. Rest, H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 175.
- 16 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.